

日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年 9月13日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-267480  
Application Number:

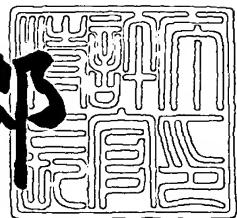
[ST. 10/C] : [JP2002-267480]

出願人      富士写真フィルム株式会社  
Applicant(s):

2003年 7月10日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



【書類名】 特許願

【整理番号】 A25137H

【提出日】 平成14年 9月13日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/70

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フィルム株式会社 小田原工場内

【氏名】 江尻 清美

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000109

【氏名又は名称】 特許業務法人特許事務所サイクス

【代表者】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 170347

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0205141

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、

前記磁性層の残留磁化 $\Phi_r$ が5～50mAであり、かつ  
磁気力顕微鏡(MFM)で測定したDC磁化状態の磁気クラスターの平均面積  
SdcとAC消磁状態の磁気クラスターの平均面積Sadとの比(Sdc/Sad)  
が0.8～2.0であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 前記強磁性粉末の平均粒子サイズ(但し、形状異方性の粉末では  
最大の長さ)は5～120nmである請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 前記磁性層中の強磁性粉末の体積含有率は35%以上である請求  
項1又は2に記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度記録可能な磁気記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、ビデオテープ、オーディオテープ、磁気ディスク等の磁気記録媒体としては強磁性酸化鉄、Co変性強磁性酸化鉄、CrO<sub>2</sub>、強磁性合金粉末等を結合在中に分散した磁性層を非磁性支持体に塗設したものが広く用いられている。近年、高密度化と共にトラック幅が狭く、記録波長が短くなる傾向にある。このため、高感度の磁気抵抗型ヘッド(以下「MRヘッド」という)を用いて再生することが提案され、実用化されている。

【0003】

MRヘッドを用いる場合、媒体には、従来のインダクティブヘッド用媒体と異なる特性が要求される。即ち、磁性層が厚く残留磁化が大きすぎるとMRヘッドの飽和を引き起こすため、残留磁化を少なくする必要がある。更に、MRヘッ

ドは高感度なので、媒体ノイズを減らすために微粒子の磁性粉末を使い磁性面を平滑にすることも必要とされる。これらに対応するために、例えば磁性層厚みを0.01～0.3μm、残留磁化を5～50mAにして飽和を防ぎ、かつ特定の空間周波数の粗さを規定し変調ノイズの低減を図ることや（特許文献1参照）、磁性層厚みと最短ビット長より薄くし、磁性層中に非磁性粉末を添加して磁性層に対して体積充填度15～35%として飽和と低ノイズ化の両立を図ることが行われている（特許文献2参照）。特許文献1に記載の技術によれば、表面粗さに起因するノイズは低減することができる。また特許文献2に記載の技術によれば、磁性体の体積充填度を小さくして静磁気相互作用を低減することはできるが、非磁性粉末・磁性粉末が凝集し不均一な分布になる。即ち、これらの公知技術では、ノイズを低減するために必要な要件である磁性層中の磁性粒子の分布均一化が達成されないという問題があった。

#### 【0004】

一方、磁性粒子の連鎖凝集・ループ状凝集に起因する媒体ノイズに関する多くの解析的な研究が行われているが、数学的な計算に基づく推定であり、具体的な媒体のパラメーターとその制御方法の提案はない（非特許文献1及び2参照）。

また、分散性の改善のために多くの発明がなされているが、磁性層の微細構造を改善するには至っていない。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特開2001-256633号公報

##### 【特許文献2】

特開2002-92846号公報

##### 【非特許文献1】

法橋滋郎著、“微粒子型記録媒体のノイズ理論とノイズ源の分離・推定法”、日本応用磁気学会誌、1997年、Vol. 21、No. 4-1、p. 149-159

##### 【非特許文献2】

P. ロー（Luo）、H. N. ベルトラム（Bertram）著、“テープ

・ミディアム・ノイズ・メジャメンツ・アンド・アナリシス(Tape Medium Noise Measurements and Analysis)"、IEEE Transactions on Magnetics) (米国)、2001年、Vol. 37、No. 4、p. 1620-1623

### 【0006】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、MRヘッドにおける電磁変換特性が良好で、高密度デジタル記録に適した磁気記録媒体、特に、MRヘッドにおける再生に適した磁気記録媒体を提供することである。

### 【0007】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、媒体ノイズに関して鋭意検討した結果、マイクロマグнетิกスの観点でノイズ低減に必要な磁性層の構造パラメーターを見出した。そして、この構造パラメーターを制御することにより、従来にない低ノイズ化を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の上記目的は、

非磁性支持体上に強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体であって、

前記磁性層の残留磁化 $\Phi_r$ が5～50mAであり、かつ  
磁気力顕微鏡(MFM)で測定したDC磁化状態の磁気クラスター平均面積 $S_{dc}$ とAC消磁状態の磁気クラスターの平均面積 $S_{ac}$ との比が0.8～2.0であることを特徴とする磁気記録媒体  
によって達成される。

上記磁気記録媒体において、前記磁性層に用いられる強磁性粉末の平均粒子サイズ(形状が異方性を持つ物は最大の長さ)は5～120nmであることが好ましく、磁性層中の強磁性粉末の体積含有率は35%以上であることが好ましい。

### 【0008】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の作用機構について述べる。

### [飽和磁化 $\Phi_r$ ]

MRヘッドでは、インダクティブヘッドに比べて高い再生出力が得られる。従来のインダクティブヘッドでは磁性層の残留磁化を大きくする検討が行われてきたが、MRヘッドでは、残留磁化が過度に大きくなると、動作曲線の非線形部分を使うようになるためノイズが増大する。そのため、MRヘッドでは、大きな残留磁化は、必ずしも性能向上につながらないことが知られている。そこで、本発明では、使用するMRヘッドの素子厚・飽和磁化に応じて、磁性層の残留磁化 $\Phi_r$ を5～50mAにすることでヘッドの飽和を回避する。好ましくは、磁性層の残留磁化 $\Phi_r$ は7～40mAであり、更に好ましくは10～35mAである。残留磁化が50mAを超えるとヘッドの飽和が生じ、残留磁化が5mA未満では、磁化が不足し、充分な再生出力が得られない。

### 【0009】

残留磁化の制御方法は種々ある。例えば、MRヘッドで再生するときは、粒子数を増やすと同時に残留磁化量も上記範囲の小さめの値に設定することが適当である。この場合は、 $\sigma_s$ が50～130A·m<sup>2</sup>/kgの磁性粉末を用いて、磁性層／非磁性層の結合剤量を少なくする等して、極力充填密度を向上させることが適当である。具体的には、 $\sigma_s$ が80～130A·m<sup>2</sup>/kgの鉄合金粉末、 $\sigma_s$ が40～80A·m<sup>2</sup>/kgの六方晶フェライト、マグネタイト、Co-フェライト等を用いることができる。

### 【0010】

### [磁気クラスター面積比]

微粒子の磁性粒子を高充填すると低ノイズ化することは理論的にも周知である。しかし、特に微粒子の磁性粒子を用いると、磁性体粒子が凝集し、あたかも1つの大きな磁性体として振舞う部分が生じ、S/N比の低減を引き起こすという問題がある。本発明者らは、磁気力顕微鏡(MFM)を用いて測定した磁気的な塊(以下「磁気クラスター」という)が、媒体ノイズと相関し、磁性粒子の凝集・静磁気結合によって変化することを見出した。そこで、直流(DC)磁化状態の磁気クラスターの平均面積 $S_{dc}$ と交流(AC)消磁状態の磁気クラスターの平均面積 $S_{ac}$ との比( $S_{dc}/S_{ac}$ )とS/N比との相関について鋭意検討

を重ねた結果、 $S_{dc}/S_{ac}$ が、0.8～2.0の範囲で良好なS/N比が得られることを見出した。よって、本発明において、 $S_{dc}/S_{ac}$ は0.8～2.0の範囲とする。好ましくは0.8～1.7、より好ましくは0.8～1.5である。 $S_{dc}/S_{ac}$ が0.8より小さくなることは実質的にはない。2.0より大きくなると、ノイズが大きくなり良好なS/N比を得ることができない。

### 【0011】

本発明の磁気記録媒体において、 $S_{dc}$ 及び $S_{ac}$ は、いずれも $3000\sim5000\text{ nm}^2$ であることが好ましく、より好ましくは $4000\sim40000\text{ nm}^2$ 、更に好ましくは $5000\sim35000\text{ nm}^2$ の範囲である。磁気クラスター面積の最小値は磁性粒子の一次粒子の大きさで決定されるが、 $3000\text{ nm}^2$ 以上であれば、熱揺らぎにより磁化が不安定になることがなく、 $50000\text{ nm}^2$ 以下であれば、磁化反転単位が小さく、高密度記録時に高分解能を得ることができる。

### 【0012】

磁気クラスターの大きさは、基本的には磁性粒子の分散と分散安定性に依存する。従来の磁気記録媒体では、塗布・配向・乾燥過程の再凝集を防止しきれないので、0.8～2.0という $S_{dc}/S_{ac}$ を達成することは不可能であった。

そこで、上記範囲の $S_{dc}/S_{ac}$ を得るためにには、磁性粒子を高度に分散し、かつ安定化させること、及び塗布過程でその分散安定状態を保持するか、又は塗布過程で生じた再凝集を破壊することが必要である。本発明では、分散性の良好なバインダーを微粒子磁性体に吸着させ、高比重の分散メディアで分散したのち、塗布時に強い剪断を与えて再凝集した凝集クラスターを破壊することで、上記 $S_{dc}/S_{ac}$ を実現することができる。上記バインダーとしては、溶媒との親和性が高いバインダーを用いることが好ましく、例えば、シクロヘキサン中の慣性半径が $5\sim25\text{ nm}$ であるポリウレタンを含有するバインダーを用いることが好ましい。その詳細は、特開平9-27115号公報に記載されている。前記バインダーは少ない量で分散安定化できるので、同時に体積充填率を向上させることが可能である。また、上記 $S_{dc}/S_{ac}$ を実現するためには、塗布配向後に強い剪断を与えることにより、配向によって再凝集したクラスターを破壊す

ることが有効である。配向後の剪断には、例えば、スムーザーを用いることができる。ここで、スムーザーとは、表面が平滑な剛体（板状、ロッド状）を湿润状態にある磁性層表面に接触させ、強い剪断力を与えるものである。用いる剛体は、表面粗さが $R_a$ で $2\text{ nm}$ 以下になるように鏡面研磨したものであることが好ましい。剪断力は、塗布液の粘度、塗布速度、塗布厚の関数であり、目的に応じて最適化することができる。

また、本発明を重層構成の磁気記録媒体に適用する場合、非磁性層を乾燥してから磁性層を塗布する方法（dry on wet）を用いることが好ましい。また、磁性層、非磁性層の両層が湿润状態にあるうちに重層塗布する場合（wet on wet）は、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。

#### 【0013】

本発明の磁気記録媒体において、磁性層厚みは $10\sim150\text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $20\sim120\text{ nm}$ 、更に好ましくは $30\sim100\text{ nm}$ である。磁性層が薄くて $\Phi_r$ が低すぎるとMRヘッドを用いたとしても再生出力が確保できず、一方、磁性層が厚過ぎる場合はヘッド飽和が起きやすく、またオーバーライト消去率も劣化する。従って、磁性層 $\Phi_r$ が $5\sim50\text{ mA}$ である本発明の磁気記録媒体において、磁性層厚は上記範囲内とすることが好ましい。

#### 【0014】

本発明の磁気記録媒体において、保磁力 $H_c$ は $142\sim316\text{ kA/m}$ であることが好ましく、より好ましくは $158\sim276.5\text{ kA/m}$ 、更に好ましくは $174\sim253\text{ kA/m}$ である。表面粗さ $R_a$ は $1\sim4\text{ nm}$ であることが好ましく、より好ましくは $1.5\sim3.5\text{ nm}$ 、更に好ましくは $1.5\sim3\text{ nm}$ である。表面粗さのパターンを、特開2001-256633号公報のように制御するとより好ましい。

#### 【0015】

本発明において使用する強磁性粉末の物質としての限定はなく、例えば、針状

の $\alpha$ -Fe、Fe-Co、Fe-Pt合金粉末、板状の六方晶フェライト粉末、六方晶Co粉末などを用いることができる。磁性粒子のHcは140～320kA/mであることが好ましく、より好ましくは160～280kA/m、更に好ましくは170～255kA/mである。また、先に述べたように、 $\sigma_s$ は磁性層の飽和磁化 $\Phi_r$ に影響を与えるため、 $\Phi_r$ が5～50mAとなる範囲に設定する必要がある。

### 【0016】

粒子サイズは、形状が異方性を持つものは、その最大径が5～120nmであることが好ましく、より好ましくは8～100nm、より好ましくは10～85nmである。磁性層中の磁性粒子の体積充填率は35%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。充填度は高い程好ましいが、塗布膜を形成するには実質的に60%程度が上限となる。

### 【0017】

本発明の磁気記録媒体は、下層非磁性層を有することが好ましい。この下層非磁性層の存在によって、カレンダー時の成形効果が大きくなつて平滑な表面が得られ易くなる。また、下層を設けることにより、下層に潤滑剤を含ませて磁性層に供給することができ、また、下層に導電性を付与することもできる。本発明に用いられる非磁性粉末は、例えば金属酸化物、金属炭酸塩、金属硫酸塩、金属窒化物、金属炭化物、金属硫化物等の無機質化合物から選択することができる。無機化合物としては、例えば $\alpha$ 化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、窒化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、酸化スズ、酸化マグネシウム、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、2硫化モリブデンなどを単独または組合せで使用することができる。特に好ましいものは二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウムであり、更に好ましいものは二酸化チタンと $\alpha$ -酸化鉄である。これら非磁性粉末の粒子サイズは0.005～2μmであることが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる非磁性粉末を組み合わせたり、単独の非磁性粉末でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。とりわけ

け好ましくは、0.01 μm～0.2 μmである。

### 【0018】

非磁性層に含まれる非磁性粉末のタップ密度は0.05～2 g/m<sup>3</sup>であることが好ましく、より好ましくは0.2～1.5 g/m<sup>3</sup>である。含水率は0.1～5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.2～3重量%である。pHは2～11であることが好ましく、6～9の間であることが特に好ましい。比表面積は1～100 m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、より好ましくは5～50 m<sup>2</sup>/g、更に好ましくは7～40 m<sup>2</sup>/gである。結晶子サイズは0.01 μm～2 μmであることが好ましい。DBPを用いた吸油量は5～100 ml/100 gであることが好ましく、より好ましくは10～80 ml/100 g、更に好ましくは20～60 ml/100 gである。比重は1～1.2であることが好ましく、より好ましくは3～6である。形状は針状、球状、多面体状、板状のいずれでも良い。強熱減量は20重量%以下であることが好ましい。本発明に用いられる上記無機粉末のモース硬度は4以上であることが好ましい。これらの粉体表面のラフネスファクターは0.8～1.5であることが好ましく、更に好ましくは0.9～1.2である。ステアリン酸(SA)吸着量は1～20 μmol/m<sup>2</sup>であることが好ましく、更に好ましくは2～15 μmol/m<sup>2</sup>である。非磁性粉末の25℃での水への湿潤熱は $2.0 \times 10^{-5}$ ～ $6.0 \times 10^{-5}$  J/cm<sup>2</sup> (200～600 erg/cm<sup>2</sup>) の範囲にあることが好ましい。また、この湿潤熱の範囲にある溶媒を使用することができる。100～400℃での表面の水分子の量は1～10個/100 Åであることが適当である。水中での等電点のpHは3～6の間にあることが好ましい。

### 【0019】

これらの粉体の表面にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnOで表面処理することが好ましい。特に分散性に好ましいものはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>であり、更に好ましいものはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>である。これらは組み合わせて使用しても良いし、単独で用いることもできる。また、目的に応じて共沈させた表面処理層を用いても良いし、先ずアルミナで処理した後にその表層をシリカで処理する構造、その逆の構造を取

ることもできる。また、表面処理層は目的に応じて多孔質層にしても構わないが、均質で密である方が一般には好ましい。

### 【0020】

本発明に使用される結合剤としては、従来公知の熱可塑系樹脂、熱硬化系樹脂、反応型樹脂やこれらの混合物を使用することができる。熱可塑系樹脂としては、ガラス転移温度が $-100\sim150^{\circ}\text{C}$ 、数平均分子量が1000~20000、好ましくは10000~100000、重合度が約50~1000程度のものを使用することができる。このような例としては、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルアルコール、マレイン酸、アクリル酸、アクリル酸エステル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、エチレン、ビニルブチラール、ビニルアセタール、ビニルエーテル等を構成単位として含む重合体または共重合体、ポリウレタン樹脂、各種ゴム系樹脂が挙げられる。また、熱硬化性樹脂または反応型樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン硬化型樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル系反応樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ一ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂とイソシアネートプレポリマーの混合物、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートの混合物、ポリウレタンとポリイソシアネートの混合物等が挙げられる。これらの樹脂については朝倉書店発行の「プラスチックハンドブック」に詳細に記載されている。

### 【0021】

また、公知の電子線硬化型樹脂を非磁性層、磁性層に使用することも可能である。これらの例とその製造方法については特開昭62-256219号公報に詳細に記載されている。以上の樹脂は単独または組合せて使用できるが、好ましいものとして塩化ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル酢酸ビニルアルコール樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体の中から選ばれる少なくとも1種とポリウレタン樹脂の組合せ、またはこれらにポリイソシアネートを組み合わせたものが挙げられる。ポリウレタン樹脂の構造はポリエステルポリウレタン、ポリエーテルポリウレタン、ポリエーテルポリエステルポリウレタン、ポリカーボネートポリウレタン、ポリエステルポリカーボネートポ

リウレタン、ポリカプロラクトンポリウレタンなど公知のものが使用できる。ここに示したすべての結合剤について、より優れた分散性と耐久性を得るために、必要に応じ、COOM、SO<sub>3</sub>M、OSO<sub>3</sub>M、P=O(OM)<sub>2</sub>、O-P=O(OM)<sub>2</sub>（以上につきMは水素原子、またはアルカリ金属塩基）、OH、NR<sub>2</sub>、N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>（Rは炭化水素基）、エポキシ基、SH、CNなどから選ばれる少なくともひとつ以上の極性基を共重合または付加反応で導入したものを用いることが好ましい。このような極性基の量は10<sup>-1</sup>～10<sup>-8</sup>モル/gであることが好ましく、より好ましくは10<sup>-2</sup>～10<sup>-6</sup>モル/gである。本発明で特に好ましい結合剤は、シクロヘキサン等への溶解性が高い、溶媒中での慣性半径が10nm～25nmのものであり、分子中に環状構造を有するポリウレタンである。その詳細は、特開平9-27115公報に記載されている。

### 【0022】

本発明に用いるポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、4-4'ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、オートルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等のイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリアルコールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成したポリイソシアネート等を使用することができる。これらのイソシアネート類の市販されている商品名としては、日本ポリウレタン社製コロネートL、コロネートHL、コロネート2030、コロネート2031、ミリオネートMR、ミリオネートMTL、武田薬品社製タケネートD-102、タケネートD-110N、タケネートD-200、タケネートD-202、住友バイエル社製デスマジュールL、デスマジュールIL、デスマジュールN、デスマジュールHL等があり、これらを単独または硬化反応性の差を利用して二つもしくはそれ以上の組合せで非磁性層、磁性層とも用いることができる。

### 【0023】

本発明に用いられる研磨剤としては、 $\alpha$ -化率90%以上の $\alpha$ -アルミナ、 $\beta$ -アルミナ、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化セリウム、 $\alpha$ -酸化鉄、コランダム、

人造ダイアモンド、窒化珪素、炭化珪素、チタンカーバイト、酸化チタン、二酸化珪素、窒化ホウ素、など主としてモース硬度6以上の公知の材料を単独または組合せて使用することができる。また、これらの研磨剤どうしの複合体（研磨剤を他の研磨剤で表面処理したもの）を使用してもよい。これらの研磨剤には主成分以外の化合物または元素が含まれる場合もあるが、主成分が90重量%以上であれば効果にかわりはない。これら研磨剤の粒子サイズは0.01～2μmであることが好ましいが、必要に応じて粒子サイズの異なる研磨剤を組み合わせたり、単独の研磨剤でも粒径分布を広くして同様の効果をもたらせることもできる。タップ密度は0.3～2g/m<sup>3</sup>であることが好ましく、含水率は0.1～5重量%であることが好ましく、pHは2～11、比表面積は1～30m<sup>2</sup>/gであることが好ましい。本発明に用いられる研磨剤の形状は針状、球状、サイコロ状のいずれでも良いが、形状の一部に角を有するものが研磨性が高く好ましい。本発明に用いられる研磨剤の具体的な例としては、住友化学社製AKP-20、AKP-30、AKP-50、HIT-50、HIT-100、日本化学工業社製G5、G7、S-1、戸田工業社製TF-100、TF-140などが挙げられる。本発明に用いられる研磨剤は磁性層、非磁性層で種類、量および組合せを変え、目的に応じて使い分けることはもちろん可能である。これらの研磨剤はあらかじめ結合剤で分散処理した後、塗料中に添加してもかまわない。本発明の磁気記録媒体の磁性層表面および磁性層端面に存在する研磨剤は5個/100μm<sup>2</sup>以上であることが好ましい。

#### 【0024】

本発明において、添加剤としては潤滑効果、帯電防止効果、分散効果、可塑効果、などをもつものを使用することができる。二硫化モリブデン、二硫化タンゲステングラファイト、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、シリコーンオイル、極性基をもつシリコーン、脂肪酸変性シリコーン、フッ素含有シリコーン、フッ素含有アルコール、フッ素含有エステル、ポリオレフィン、ポリグリコール、アルキル磷酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、ポリフェニルエーテル、フッ素含有アルキル硫酸エステルおよびそのアルカリ金属塩、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、ま

た分岐していてもかまわない）、および、これらの金属塩（L i、N a、K、C uなど）、または、炭素数12～22の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコール（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）、炭素数12～22のアルコキシアルコール、炭素数10～24の一塩基性脂肪酸（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）と炭素数2～12の一価、二価、三価、四価、五価、六価アルコールのいずれか一つ（不飽和結合を含んでも、また分岐していてもかまわない）とからなるモノ脂肪酸エステルまたはジ脂肪酸エステルまたはトリ脂肪酸エステル、アルキレンオキシド重合物のモノアルキルエーテルの脂肪酸エステル、炭素数8～22の脂肪酸アミド、炭素数8～22の脂肪族アミン、などが使用できる。

### 【0025】

これらの具体例としては、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ステアリン酸ブチル、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エライジン酸、ステアリン酸オクチル、ステアリン酸アミル、ステアリン酸イソオクチル、ミリスチン酸オクチル、ステアリン酸ブトキシエチル、アンヒドロソルビタンモノステアレート、アンヒドロソルビタンジステアレート、アンヒドロソルビタントリステアレート、オレイルアルコール、ラウリルアルコールが挙げられる。また、アルキレンオキサイド系、グリセリン系、グリシドール系、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加体等のノニオン界面活性剤、環状アミン、エステルアミド、第四級アンモニウム塩類、ヒダントイン誘導体、複素環類、ホスホニウムまたはスルホニウム類等のカチオン系界面活性剤、カルボン酸、スルフォン酸、燐酸、硫酸エステル基、燐酸エステル基などの酸性基を含むアニオン界面活性剤、アミノ酸類、アミノスルホン酸類、アミノアルコールの硫酸または燐酸エステル類、アルキルベダイン型等の両性界面活性剤等も使用できる。

これらの界面活性剤については、「界面活性剤便覧」（産業図書株式会社発行）に詳細に記載されている。

### 【0026】

これらの潤滑剤、帯電防止剤等は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物等の不純分が含まれてもかまわ

ない。これらの不純分は30%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

### 【0027】

本発明で使用されるこれらの潤滑剤、界面活性剤は非磁性層、磁性層でその種類、量を必要に応じ使い分けることができる。例えば、非磁性層、磁性層で融点の異なる脂肪酸を用い表面へのにじみ出しを制御する、沸点や極性の異なるエステル類を用い表面へのにじみ出しを制御する、界面活性剤量を調節することで塗布の安定性を向上させる、潤滑剤の添加量を非磁性層で多くして潤滑効果を向上させるなど考えられ、無論ここに示した例のみに限られるものではない。また本発明で用いられる添加剤のすべてまたはその一部は、磁性塗料製造のどの工程で添加してもかまわない、例えば、混練工程前に強磁性粉末と混合する場合、強磁性粉末と結合剤と溶剤による混練工程で添加する場合、分散工程で添加する場合、分散後に添加する場合、塗布直前に添加する場合などがある。また、目的に応じて磁性層を塗布した後、同時または逐次塗布で、添加剤の一部または全部を塗布することにより目的が達成される場合がある。また、目的によってはカレンダーした後、またはスリット終了後、磁性層表面に潤滑剤を塗布することもできる。

### 【0028】

本発明で用いられる有機溶媒は任意の比率でアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、イソホロン、テトラヒドロフラン、等のケトン類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルシクロヘキサンノールなどのアルコール類、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、乳酸エチル、酢酸グリコール等のエステル類、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、などのグリコールエーテル系、ベンゼン、トルエン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロルヒドリン、ジクロルベンゼン等の塩素化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサン等のものが使用できる。これら

有機溶媒は必ずしも100%純粋ではなく、主成分以外に異性体、未反応物、副反応物、分解物、酸化物、水分等の不純分が含まれてもかまわない。これらの不純分は30%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10%以下である。

本発明で用いる有機溶媒は磁性層と非磁性層でその種類は同じであることが好ましい。その添加量は変えてもかまわない。非磁性層に表面張力の高い溶媒（シクロヘキサン、ジオキサンなど）を用い塗布の安定性をあげる、具体的には上層溶剤組成の算術平均値が下層溶剤組成の算術平均値を下回らないことが肝要である。分散性を向上させるためにはある程度極性が強い方が好ましく、溶剤組成の内、誘電率が15以上の溶剤が50%以上含まれることが好ましい。また、溶解パラメータは8~11であることが好ましい。

### 【0029】

本発明の磁気記録媒体の厚み構成は、非磁性可撓性支持体が1~100 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは4~80 $\mu\text{m}$ である。磁性層と非磁性層を合わせた厚みは非磁性可撓性支持体の厚みの1/100~2倍の範囲であることが好ましい。また、非磁性可撓性支持体と非磁性層の間に密着性向上のための下塗り層を設けてもかまわない。本下塗層厚みは0.01~2 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.02~0.5 $\mu\text{m}$ である。また、非磁性支持体の磁性層側と反対側にバックコート層を設けてもかまわない。この厚みは0.1~2 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.3~1.0 $\mu\text{m}$ である。これらの下塗層、バックコート層は公知のものを使用できることができる。

### 【0030】

本発明に用いられる非磁性可撓性支持体はポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル類、ポリオレフィン類、セルローストリアセテート、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリスルファン、アラミド、芳香族ポリアミドなどの公知のフィルムが使用できる。これらの支持体にはあらかじめコロナ放電処理、プラズマ処理、易接着処理、熱処理、除塵処理などを行ってもよい。本発明の目的を達成するには、非磁性可撓性支持体として中心線平均表面粗さ（カットオフ値0.25mm）が0.03 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.02 $\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは0.01 $\mu\text{m}$ 以下

のものを使用することが好ましい。また、これらの非磁性支持体は単に中心線平均表面粗さが小さいだけではなく、 $1 \mu\text{m}$ 以上の粗大突起がないことが好ましい。また表面の粗さ形状は必要に応じて支持体に添加されるフィラーの大きさと量により自由にコントロールされるものである。これらのフィラーとしては一例としてはCa、Si、Tiなどの酸化物や炭酸塩の他、アクリル系などの有機微粉末が挙げられる。本発明に用いられる非磁性支持体のテープ走行方向のF-5値は好ましくは $49 \sim 490 \text{ MPa}$  ( $5 \sim 50 \text{ kg/mm}^2$ )、テープ幅方向のF-5値は好ましくは $29.4 \sim 294 \text{ MPa}$  ( $3 \sim 30 \text{ kg/mm}^2$ ) であり、テープ長手方向のF-5値がテープ幅方向のF-5値より高いことが一般的であるが、特に幅方向の強度を高くする必要があるときはその限りでない。

### 【0031】

本発明の磁気記録媒体の磁性塗料を製造する工程は、少なくとも混練工程、分散工程、およびこれらの工程の前後に必要に応じて設けた混合工程からなる。個々の工程はそれぞれ2段階以上にわかれていてもかまわない。本発明に使用する強磁性粉末、結合剤、カーボンブラック、研磨剤、帯電防止剤、潤滑剤、溶剤などすべての原料はどの工程の最初または途中で添加してもかまわない。また、個々の原料を2つ以上の工程で分割して添加してもかまわない。例えば、ポリウレタンを混練工程、分散工程、分散後の粘度調整のための混合工程で分割して投入してもよい。

### 【0032】

本発明の目的を達成するためには、従来の公知の製造技術を一部の工程として用いることができることはもちろんあるが、混練工程では連続ニーダや加圧ニーダなど強い混練力をもつものを使用することが、磁性粒子の充填密度を高めるために有効である。連続ニーダまたは加圧ニーダを用いる場合は、強磁性粉末と結合剤のすべてまたはその一部（ただし全結合剤の30%以上が好ましい）および強磁性粉末100質量部に対し $15 \sim 500$ 質量部の範囲で混練処理される。これらの混練処理の詳細については特開平1-106338号公報、特開昭64-79274号公報に記載されている。また、下層非磁性層液を調製する場合には高比重の分散メディアを用いることが望ましく、ジルコニアビーズが好適であ

る。磁性層は公知の方法で塗布可能である。重層で塗布する場合に磁性層・非磁性層の塗布は両層が湿潤状態のうちに重層塗布する方法（w e t o n w e t）、非磁性層を乾燥してから磁性層を塗布する方法（w e t o n d r y）がある。w e t o n w e t の場合は、磁性粒子の凝集による磁気記録媒体の電磁変換特性等の低下を防止するため、特開昭62-95174号公報や特開平1-236968号公報に開示されているような方法により塗布ヘッド内部の塗布液にせん断を付与することが望ましい。本発明で規定するS d c / S a c を実現するためには、さらに剪断を強化するために磁性層を塗布後、配向過程においてスムージング処理を行うことが好ましい。配向処理は、例えば0.1T(100G)以上のソレノイドと0.2T(2000G)以上のコバルト磁石を同極対向で併用することが好ましく、さらには乾燥後の配向性が最も高くなるように配向前に予め適度の乾燥工程を設けることが好ましい。また、ディスク媒体として本発明を適用する場合はむしろ配向をランダマイズするような配向法が必要である。また、上層磁性層と下層磁性層の配向方向を変更するために配向する方向は必ずしも長手方向で面内方向である必要はなく、垂直方向、幅方向にも配向できる。

### 【0033】

さらに、カレンダ処理ロールとしてエポキシ、ポリイミド、ポリアミド、ポリイミドアミド等の耐熱性のあるプラスチックロールを使用することができる。また、金属ロール同士で処理することもできる。処理温度は、好ましくは70℃以上、さらに好ましくは80℃以上である。線圧力は好ましくは200kg/cm、さらに好ましくは300kg/cm以上である。

### 【0034】

#### 【実施例】

次に本発明の詳細な内容を実施例によって具体的に説明する。実施例中「部」との表示は「質量部」を意味する。

#### 非磁性層

非磁性粉体	$\alpha - Fe_2O_3$	80部
-------	--------------------	-----

平均長軸長：0.1 $\mu m$

B E T法による比表面積： $4.8 \text{ m}^2/\text{g}$

p H : 8

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含有量：90%以上

D B P吸油量： $2.7 \sim 3.8 \text{ ml}/100 \text{ g}$

表面処理剤： $\text{Al}_2\text{O}_3$

カーボンブラック 20部

平均一次粒子径： $1.6 \text{ nm}$

D B P吸油量： $8.0 \text{ ml}/100 \text{ g}$

p H : 8.0

B E T法による比表面積： $250 \text{ m}^2/\text{g}$

揮発分：1.5%

塩化ビニル共重合体 9部

日本ゼオン社製MR-110

ポリエステルポリウレタン樹脂 8部

ネオペンチルグリコール／カプロラクトンポリオール／M

D I = 0.9 / 2.6 / 1

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 基： $1 \times 10^{-4} \text{ eq/g}$ 含有

T g :  $65^\circ\text{C}$

ブチルステアレート 1部

ステアリン酸 1部

メチルエチルケトン 100部

シクロヘキサン 50部

トルエン 50部

### 【0035】

#### 磁性層

強磁性金属粉末 組成  $\text{Fe}/\text{Co} = 80/20$  100部

H c :  $182 \text{ kA/m}$

B E T法による比表面積： $6.5 \text{ m}^2/\text{g}$

結晶子サイズ： $105 \text{ \AA}$

表面処理剤 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

粒子サイズ（長軸径）：0.45 μm

針状比：6

 $\sigma_s : 110 \text{ A} \cdot \text{m}^2 / \text{kg}$  (110 emu/g)

ポリウレタン樹脂A	12部
$\alpha$ -アルミナ（粒子サイズ0.3 μm）	2部
カーボンブラック（粒子サイズ0.10 μm）	0.5部
ブチルステアレート	1部
ステアリン酸	3部
メチルエチルケトン	90部
シクロヘキサン	30部
トルエン	60部

## 【0036】

## ポリウレタン樹脂Aの合成組成（モル比）

水素化ビスフェノールA	0.6
ビスフェノールAのポリプロピレンオキシド付加物	0.3
スルホイソフタル酸エチレンオキシド付加物	0.05
ジフェニルメタンイソシアネート	1.0
トリメチロールプロパン	0.05

-SO<sub>3</sub>Na基  $6 \times 10^{-5}$  eq/g含有 Tg 65°C

## 【0037】

## ポリウレタン樹脂Bの合成組成（モル比）

ネオペンチルグリコール／カプロラクトンポリオール／MDI = 0.9

カプロラクトンポリオール 2.6

MDI 1.0

-SO<sub>3</sub>Na基  $1 \times 10^{-4}$  eq/g含有 Tg 65°C

## 【0038】

上記非磁性層用塗布液の各成分を連続ニーダで混練したのち、サンドミルを用いてジルコニアビーズで分散させた。得られた分散液にポリイソシアネートを1

部加えた。磁性層用塗布液は、アルミナとカーボンブラックと塩ビのうち3部、メチルエチルケトン5部、シクロヘキサン5部を除く成分を連続ニーダーで混練した後、サンドミルを用いてジルコニアビーズで分散させた。また前記残りの成分をボールミルでスチールボールで6時間分散させ濾過した後、分散済みの磁性層用塗布液と混合し、ポリイソシアネート1.5部を加えた。前記非磁性層と磁性層の分散液にさらにそれぞれにメチルエチルケトン、シクロヘキサン混合溶媒40部を加え、 $1\text{ }\mu\text{m}$ の平均孔径を有するフィルターを用いて濾過し、非磁性層、磁性層形成用の塗布液をそれぞれ調製した。

#### 【0039】

得られた非磁性層用塗布液を、乾燥後の厚さが $1.5\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布し乾燥させた後、その上に磁性層の厚さが $0.07\text{ }\mu\text{m}$ になるように、厚さ $7\text{ }\mu\text{m}$ で中心線表面粗さ（カットオフ値 $0.25\text{ mm}$ ）が $0.01\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート支持体上に塗布を行い、磁性層が湿潤状態にあるうちに、 $0.3\text{ T}$ （ $3000\text{ G}$ ）の磁力をもつコバルト磁石で配向し、表面粗さRa $1.2\text{ nm}$ のソリッドスムーザーで平滑化処理（剪断を付与）し、 $0.15\text{ T}$ （ $1500\text{ G}$ ）の磁力をもつソレノイドにより配向させ乾燥後、金属ロールのみから構成される7段のカレンダで温度 $90^\circ\text{C}$ にて処理を行い、 $1/2$ インチの磁気テープを製造した。

#### 【0040】

##### 実施例2～5

磁性体及び磁性層厚を表1に示す値に変更した以外は、実施例1と同様に作製した。

#### 【0041】

##### 比較例1

実施例と同様のバインダー（特開平9-27115号公報の実施例14と同等）を用いたが、wet-on-wet塗布方式を採用し、スムージング処理は行わなかった。また、磁性層を厚くしたため、残留磁化 $\Phi_r$ が $50\text{ mA}$ を超えた。

#### 【0042】

##### 比較例2

特開2001-256633号公報の実施例4に相当する。w e t o n w e t y 塗布方式を採用し、スムージング処理は行わなかった。

### 【0043】

#### 比較例3

バインダーとしてポリウレタンBを用いた例である。w e t o n w e t 塗布方式を採用し、スムージング処理は行わなかった。

### 【0044】

#### 評価方法

##### (1) 残留磁化

振動試料型磁束計（東英工業製）を用い、 $H m 796 kA/m$  ( $10 kOe$ ) で測定した。

##### (2) 出力、S N R

ドラムテスターを用いて測定した。相対速度は  $10.5 m/sec$  とした。記録ヘッドとして  $B_s$  が  $1.2 T$ 、ギャップ長が  $0.22 \mu m$  の MIG ヘッドを使用し、記録波長  $0.5 \mu m$  の單一周波数 ( $21 MHz$ ) の信号を最適記録電流で記録した。再生は素子厚  $0.2 \mu m$ 、 $B_s 0.8 T$  の MR ヘッドを用いた。シバソク製スペクトルアナライザーで測定したノイズスペクトラムにて、 $21 MHz$  の再生出力と変調ノイズスペクトルの全帯域の積分ノイズを求めて S N R とした。比較例1を出力、S N R の基準とした。

##### (3) 磁気クラスター

$60 Hz$  の交流磁場中で消磁したサンプルと、VSMを用いて外部磁場  $796 kA/m$  ( $10 kOe$ ) で直流磁化したサンプルをデジタルインスツルメンツ社製ナノスコープIIIのMFMモードを使って、 $5 \times 5 \mu m$  の範囲をリフトハイト  $40 nm$  で測定し、磁気力像を得た。磁気力分布の標準偏差 (rms) 値の  $70\%$  を閾値に設定し、画像を2値化して  $70\%$  以上の磁気力を有する部分のみを表示させた。この画像を画像解析装置 (KS400) に導入し、ノイズ除去、穴埋め処理を行った後、平均面積を算出した。

##### (4) 磁性体の体積充填率

磁性層組成成分のうち、溶剤以外の重量と比重から不揮発分の総体積を計算し

た。またN<sub>2</sub>吸着法で磁性層の空隙率を求めて前記不揮発分の体積と合わせて、以下の式により磁性体充填率を計算した。

磁性体充填率=磁性粉末体積／(不揮発分総体積×100)／(100-空隙率) )

### 【0045】

【表1】

		実1	実2	実3	実4	実5	比1	比2	比3
磁性体	種類	メタル	メタル	メタル	メタル	BaFe	メタル	メタル	メタル
	平均粒子径 (nm)	45	45	60	45	25	85	100	45
	$\sigma_s(A \cdot m^2/kg)$	110	110	125	110	50	138	110	110
磁性層厚(nm)		60	30	120	60	100	150	50	60
残留磁化Φr(mA)		14.5	7	45	12.5	10	51	17	11.5
Sdc(nm <sup>2</sup> )		25000	19000	50000	21000	14000	56000	85000	375000
Sac(nm <sup>2</sup> )		185000	17000	28000	18000	15000	26000	31000	18000
Sdc/Sac		1.35	1.12	1.79	1.17	0.93	2.15	2.74	2.08
(質量部)	ウレタンA	12	12	8	18	12	12		
	ウレタンB							5	22
	塩ビ							3	
スムージング処理		あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし
磁性体体積含有率(%)		40	40	46	36	45	39	46	31
評価結果	再生出力 (dB)	-1.7	-3.5	0	-2	-2.2	0	-1.5	-2
	SN比(dB)	6.5	4.1	4.5	5.8	6.7	0	-0.8	0.8

### 【0046】実施例・比較例の説明

実施例1～5はいずれも、Φrが5～50mAの範囲内であり、かつSdc/Sacが0.8～2.0の範囲内にあるため、再生出力、SN比とも良好であった。

比較例1は、Sdc/Sacが2.0を超え、更にΦrが50mAを超えるため

MRヘッドの飽和が起こり、再生出力及びS/N比は実施例より劣っていた。

比較例2及び3は、 $\Phi_r$ は5～50mAの範囲内であるためMRヘッドの飽和は生じないが、 $S_{dc}/S_{ac}$ が2.0を超えるため、広帯域ノイズが高いので、S/N比が低下した。

### 【0047】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、ノイズが低減され、S/N比が良好な磁気記録媒体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 MRヘッドにおける電磁変換特性が良好で、高密度デジタル記録に適した磁気記録媒体、特に、MRヘッドにおける再生に適した磁気記録媒体を提供すること。

【解決手段】 非磁性支持体上に強磁性粉末及び結合剤を含む磁性層を有する磁気記録媒体。前記磁性層の残留磁化 $\Phi_r$ が5～50mAであり、かつ磁気力顕微鏡（MFM）で測定したDC磁化状態の磁気クラスターの平均面積SdcとAC消磁状態の磁気クラスターの平均面積Sacとの比（Sdc/Sac）が0.8～2.0である。

【選択図】 なし

特願 2002-267480

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社